

Корозійне середовище	$E_{ст}$	-320	-85	170
NaCl	40 – 155	–	–	5 – 40
NaCl + Na ₂ S	15 – 150	20 – 55	10 – 42	20 – 195
Na ₂ S	10 – 70	10 – 40	–	15 – 65

Висновки.

Таким чином додавання хлоридів до розчину сульфідів практично не змінює характеру анодних і катодних поляризаційних кривих за потенціалів $E < 170$ мВ.

Однак за $E \geq 170$ мВ хлориди сприяють зростанню швидкості корозії та збільшенню мікроелектрохімічної гетерогенності до $\Delta E = 20...195$ мВ, це пов'язано з утворенням пітингів та продуктів реакції, що мають низьку адгезію до металу.

Список літератури: 1. Подобаев Н. И. О причинах локализации коррозии стали в хлоридно-сульфидных растворах / Н. И. Подобаев, О. Г. Варинов, М. Д. Гетманский // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 362 – 367. 2. Беляев В. П. Влияние сульфид-ионов на пассивность железа в щелочных растворах / В. П. Беляев, В. И. Артемьев, А. М. Сухотин // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 403 – 409.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 620.197.2

Ю.Є. СКНАР, канд. техн. наук, ДВУЗ УДХТУ

ФОРМУВАННЯ КОНВЕРСІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ ІЗ РОЗЧИНІВ ТАНІНУ У ПРИСУТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Досліджено формування конверсійного покриття на цинку із розчинів таніну у присутності водорозчинних полімерів. Встановлено, що вплив полімерів на утворення конверсійної плівки обумовлений їх флокулюючою дією на дисперсію сполуки таніну з цинком у приелектродному шарі.

The formation of conversional coating on zinc from tannin solution in presence of water soluble polymers was investigated. It is obtained that influence of polymers on formation of conversional coating depend on their flocculation of dispersion tannin with zinc compound in near electrode layer.

Обробка оцинкованої поверхні в конвертуючих розчинах є важливою стадією гальванічного виробництва. Конверсійна плівка підвищує корозійну стійкість цинку і тривалий час зберігає декоративний вигляд виробів.

Можливою альтернативою високотоксичним конвертуючим розчинам на основі сполук шестивалентного хрому, серед інших, є розчини таніну [1, 2]. Рослинне походження, доступність, екологічна безпечність таніну у поєднанні із задовільними захисними властивостями конверсійних покриттів, одержуваних при його використанні, обумовили концентрацію зусиль з розробки пасивуючих розчинів на основі таніну.

Мета даної роботи полягала у встановленні закономірностей формування конверсійного покриття на цинку із розчинів таніну у присутності полімерів з різними функціональними групами: аніонний полімер – полікарбонова кислота (“Акремон”), катіонний полімер – продукт сополімерізації диметилдіаиламонійхлориду і SO₂ (поліДМДААХ), неіоногенні полімери – поліакриламід (ПАА) і полівініловий спирт (ПВС).

Оптичні властивості золю сполуки таніну з цинком досліджувалися турбідиметричним методом за допомогою фотоколориметра КФК-2-УХЛ4.2. Визначення швидкості утворення конверсійних покриттів проводилось з використанням електролітично оцинкованих зразків, оброблених у конвертуючому розчині. Площа зразків 50 см². Товщина цинкового покриття 10 мкм. Час експозиції зразка у конвертуючому розчині – 7 хвилин. Швидкість утворення покриття розраховувалась за формулою:

$$V = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot s},$$

де m – маса покриття, г; t – час формування покриття, хв; s – площа зразка, м².

При конверсійній обробці частина іонів цинку не приймає участі у формуванні конверсійного покриття, а переходить у об'єм розчину. Однак, оскільки мольна маса таніну більша мольної маси цинку більш ніж на порядок, приймається припущення, що приріст маси, обробленого у розчині таніну зразка, головним чином відповідає масі таніну у покритті і зменшення маси цинку в результаті часткового переходу іонів цинку у розчин можна не враховувати.

Формування конверсійного покриття на цинку у розчинах таніну відбувається внаслідок утворення, подальшого укрупнення та осадження на пове-

рхні зразку фазових частинок важкорозчинних сполук цинку з таніном та гідроксиду цинку. Введення у розчин таніну водорозчинних полімерів, які можуть впливати на стабільність дисперсної системи в приелектродному шарі, змінює умови фазоутворення конверсійного покриття.

Як видно з рис. 1, дія полімерних добавок до конвертуючого розчину на швидкість утворення конверсійного покриття неоднакова.

Підвищення концентрації “Акремону” призводить до збільшення швидкості формування конверсійного покриття (рис. 1, крива 1).

Вплив же ПАА – зворотний (рис. 1, крива 4).

При збільшенні концентрації поліДМДААХ і полівінілового спирту (ПВС) кінетика утворення конверсійної плівки змінюється мало (рис. 1, криві 2 і 3).

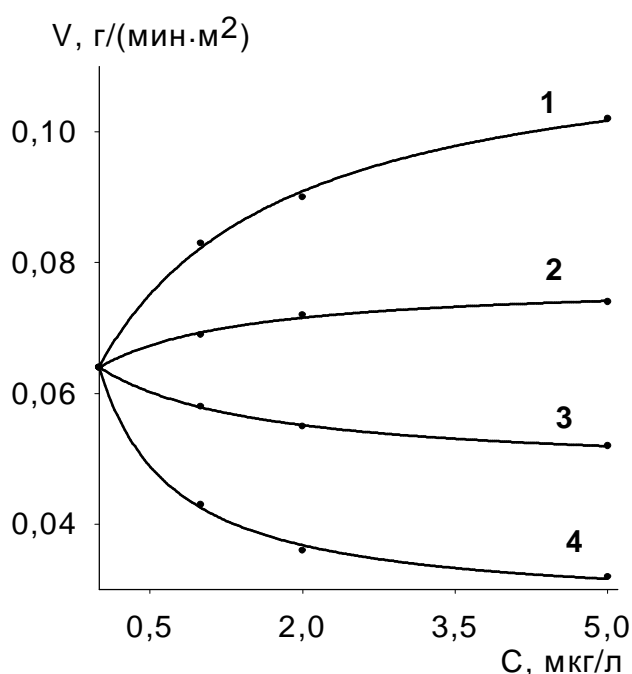


Рис. 1. Залежність швидкості утворення конверсійного покриття на цинку в розчині таніну (2 г/л) від концентрації:

1 – “Акремон” ; 2 – поліДМДААХ; 3 – ПВС; 4 – ПАА; рН 4; $T = 298\text{ K}$;

час формування конверсійного покриття 7 хвилин

Вплив полімерів на процес конверсійної обробки цинку, ймовірно, визначається здатністю змінювати стійкість дисперсії сполуки таніну з цинком у приелектродному шарі, на що вказують дані, які одержані при визначенні оптичної густини золю сполуки таніну з цинком у присутності полімерів. Оптична густина (виміряна при $\lambda = 540\text{ нм}$) при введенні полімерів у розчин 5

ммоль/л іонів цинку і 1 ммоль/л таніну при рН 5.3 (рис. 2, криві 2, 3, 4, 5) збільшується у порівнянні із оптичною густиною розчину без полімерних добавок (рис. 2, крива 1). Найбільше значення оптичної густини відповідає розчину з ПВС (рис. 2, крива 3), найменше – “Акремону” (рис. 2, крива 2).

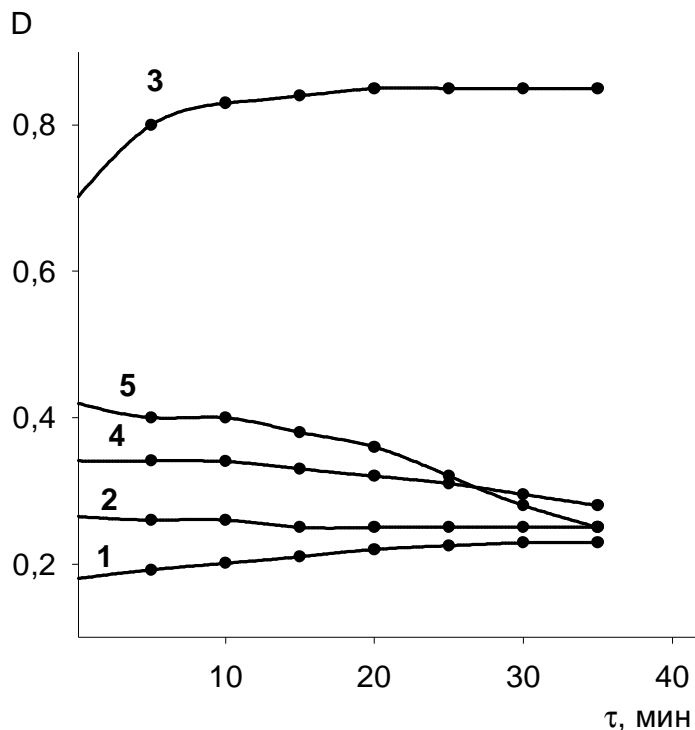


Рис. 2. Залежність оптичної густини золю сполуки таніну з цинком від часу експозиції на повітрі у присутності 1 мкг/л:
2 – “Акремону”; 3 – ПВС; 4 – ПАА; 5 – поліДМДААХ та без добавок (1);
рН 4; T = 298 К

Для оптичної густини золю справедливе рівняння [3]:

$$D = k \cdot v \cdot v^2,$$

де k – деяка константа, v – частинкова концентрація дисперсної системи, v – об'єм частинок золю.

Оскільки збільшення оптичної густини свідчить про укрупнення частинок (збільшується значення v), очевидно, що досліджувані полімери призводять до флокуляції дисперсії. Ймовірно тут має місце адсорбційна флокуляція, тобто агрегація в результаті адсорбції окремих сегментів ланцюгу полімерів на різних частинках дисперсної фази.

При збільшенні концентрації полімерів до 5 мкг/л, оптична густина розчинів з “Акремоном”, ПАА и поліДМДААХ практично не змінюється

(рис. 3, криві 1, 3, 4), а у випадку ПВС спостерігається збільшення оптичної густини (рис. 3, крива 2).

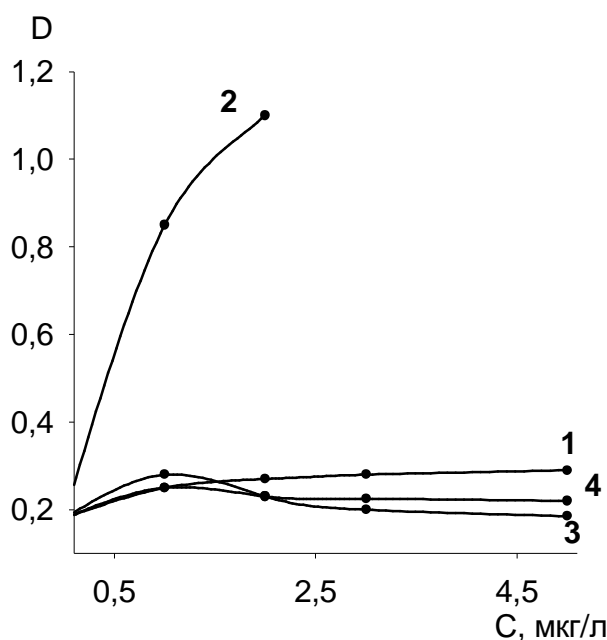


Рис. 3. Залежність оптичної густини золю сполуки таніну з цинком від концентрації:
1 – “Акремону”; 2 – ПВС; 3 – ПАА; 4 – поліДМДААХ рН4; T=298 К.
Час експозиції на повітрі 35 хв

Ймовірно, флокулююча здатність ПВС у досліджуваному діапазоні концентрацій переважає здатність інших полімерів брати участь у агрегації дисперсії сполуки таніну з цинком.

Список літератури: 1. Пат. 5711996 США, МКИ В 05 D 003. Aqueous coating compositions and coated metal surfaces / *Claffey*.; Man-Gill Chemical Company. – № 535753; заявл. 28.09.95; опубл. 27.12.98; НКИ 427/388.4 – 10 с.; 2. *Скнар Ю. Е.* Танатные конверсионные покрытия цинковой поверхности / *Ю. Е. Скнар, Ф. И. Данилов* // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 99 – 102.; 3. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / *Фролов Ю. Г.* – М. : Химия, 1988. – 464 с.

Надійшла до редколегії 05.05.09